

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 septembre 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/080279 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C03B 18/20, C03C 4/08, 3/07

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/050094

(22) Date de dépôt international :
14 février 2005 (14.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0401499 16 février 2004 (16.02.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18 Avenue d'Al-
sace, F-92400 COURBEVOIE (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : RO-
DRIGUEZ CUARTAS, Ramon [ES/ES]; SAINT-GOB-
AIN GLASS ESPANA, AVDA DE LUGO, 100 -
APARTADO 88, E-33400 AVILES (ASTURIAS) (ES).
BOUIGEON, Christian [FR/FR]; SOVIS OPTIQUE,
LIEU-DIT "LE GOUFFRE", F-77640 JOUARRE
(FR). FERNANDEZ SUAREZ, Juan-Luis [ES/ES];
SAINT-GOBAIN GLASS ESPANA, AVDA DE LUGO,
100 - APARTADO 88, E-33400 AVILES (ASTURIAS)
(ES).

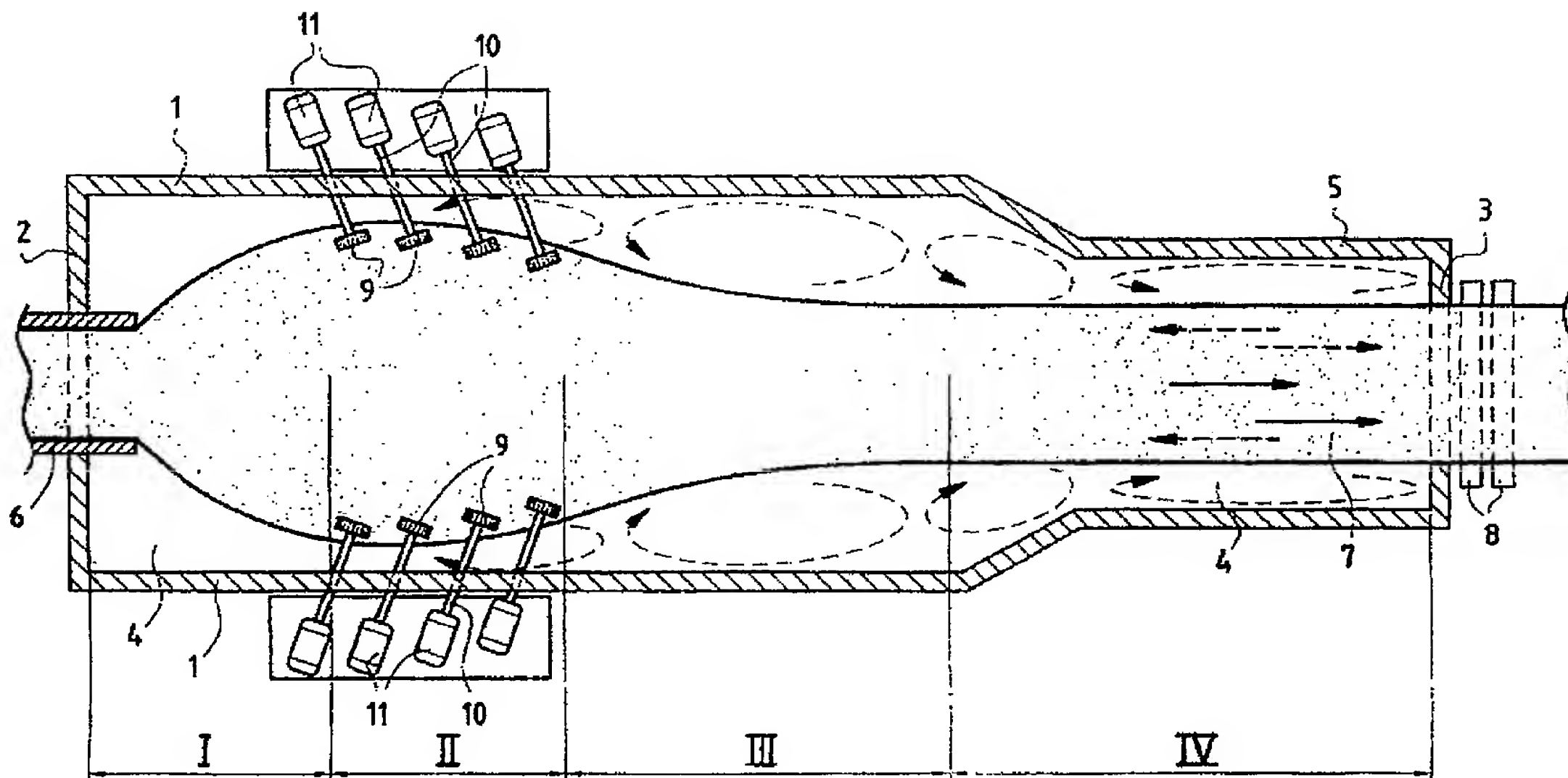
(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39
Quai Lucien Lefranc, F-AUBERVILLIERS 93300 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: LEAD-CONTAINING FLAT GLASS PRODUCED BY A METAL BATH FLOAT GLASS PROCESS

(54) Titre : VERRE PLAT AU PLOMB PAR FLOTTAGE SUR UN BAIN DE METAL



(57) Abstract: A method for making flat glass with a high lead oxide content by means of a continuous float glass process performed in a float glass facility in a neutral gas atmosphere to give a glass containing at least 30 wt % of iron oxide on a bath of a molten metal having a density greater than that of the glass. Flat glass having a high lead oxide content for X-ray protection can thus be produced.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication de verre plat riche en oxyde de plomb comprenant le flottage en continu dans une installation de flottage à l'atmosphère gazeuse neutre, d'un verre comprenant au moins 30 % en poids d'oxyde de plomb sur un bain d'un métal fondu à la densité supérieure à celle du verre. L'invention permet la réalisation de verre plat riche en plomb utile à la protection contre les rayons X.

WO 2005/080279 A1



KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

VERRE PLAT AU PLOMB PAR FLOTTAGE SUR UN BAIN DE METAL

L'invention concerne la préparation d'un verre plat riche en oxyde de plomb par flottage sur un bain de métal fondu.

On sait préparer du verre plat du type silicosodocalcique par flottage sur un bain de métal fondu, généralement à base d'étain. Le verre silicosodocalcique a une densité bien inférieure à celle de l'étain (densité de ce verre = environ 2,5, alors que la densité de l'étain fondu est d'environ 7) et le flottage du verre se passe correctement sans que les rouleaux de bord (« top roll » en anglais) n'enfoncent de façon trop prononcée le ruban de verre flottant dans le métal liquide. Afin d'éviter l'oxydation de l'étain, l'atmosphère de l'installation de flottage est habituellement maintenue en milieu réducteur, généralement grâce à la présence d'hydrogène dans l'atmosphère gazeuse au dessus du verre et du métal. Cette atmosphère gazeuse est généralement composée d'azote contenant 7 à 15% en volume d'hydrogène.

Les verres riches en oxyde de plomb dont il est question dans la présente demande contiennent au moins 30% en poids d'oxyde de plomb PbO. Ils trouvent une utilisation plus particulièrement lorsqu'il s'agit d'apporter une protection contre les rayons X, notamment dans le domaine médical ou nucléaire. Ces verres sont destinés à être intégrés dans des cloisons, fenêtres, boîtes de manipulation. Ces verres sont réputés non flottables du fait de leur forte densité s'approchant de celle de l'étain. On redoute en effet que le ruban ne s'enfonce dans le métal fondu de flottage, en particulier sous l'effet des rouleaux de bord, et l'on redoute également un échange entre le plomb du verre et l'environnement de l'installation de flottage, étain, réfractaire ou atmosphère. Un tel échange pourrait conduire à une réduction de l'oxyde de plomb pour faire du plomb métallique, lequel pourrait s'évaporer puis condenser en gouttelettes tombant sur le verre et le marquant (formation de « top lead » à la surface du verre).

Le US 4015966 enseigne bien la difficulté d'imaginer flotter des compositions comprenant des oxydes de plomb, d'antimoine ou d'arsenic à tel point qu'il préconise pour le flottage des compositions absorbant les rayons X

ne contenant surtout pas ces oxydes. Ce document préconise également le flottage en atmosphère réductrice. Pour toutes les raisons ci-dessus données, les verres riches en plomb sont habituellement fabriqués en discontinu par fusion « en pôt », suivi d'une coulée sur table puis d'un polissage ou
5 doucissage, pour aboutir à un verre plat. Ce procédé est cependant particulièrement fastidieux et onéreux. On peut réaliser ainsi des verres plats de 6, 8 et 12 mm d'épaisseur. Cependant, on ne sait pas réaliser des verres moins épais comme 3,5 mm d'épaisseur car à de telles fines épaisseur, le verre est trop fragile pour le procédé qui vient d'être décrit.

10 Le EP525555 enseigne que l'oxyde de plomb dans un verre est à proscrire lorsqu'il s'agit de le flotter. Le EP592237 enseigne que les verres au plomb ne peuvent pas être flottés.

Les US5073524 et US2223118 enseignent des compositions riches en plomb.

15 Comme autres documents de l'état de la technique, on peut citer : US5221646 et US4876480.

En plus des problèmes ci-dessus mentionnés liés à la présence de plomb dans ces verres, la demanderesse a constaté par des essais de flottage dans des conditions habituelles de flottage des verres silicosodocalciques qu'un
20 voile grisâtre se formait inévitablement à la surface du verre qui était en contact avec l'atmosphère de l'installation de flottage. La demanderesse a découvert que ce voile était une fine couche de plomb métallique et a également découvert que ce voile pouvait être évité en enlevant le caractère réducteur de l'atmosphère gazeuse de l'installation (absence d'hydrogène). Ainsi dans le
25 procédé selon l'invention, on utilise de préférence une atmosphère neutre, c'est-à-dire ni oxydante ni réductrice comme une atmosphère d'azote. En pratique, il est difficile d'atteindre le zéro absolu en oxygène, mais il convient de réduire l'oxygène de l'atmosphère autant que possible pour limiter l'oxydation de l'étain du bain de flottage. L'atmosphère gazeuse dans l'installation de
30 flottage contient de préférence moins de 5 vpm (volume par million) d'oxygène. Elle peut être composée essentiellement d'azote.

En dehors de la composition particulière du verre et de l'atmosphère neutre dans l'installation de flottage, l'installation de flottage en elle-même est identique aux installations de flottage habituellement utilisées pour les verres plus classiques comme ceux du type silicosodocalcique.

5 L'invention concerne donc un procédé pour la fabrication d'un ruban de verre riche en oxyde de plomb, flotté, selon lequel le ruban, formé sur un bain de métal fondu, même à base d'étain, progresse en flottant sur ce bain, ce ruban étant retiré du bain lorsqu'il est suffisamment solidifié.

10 Les verres riches en oxyde de plomb dont il est question dans la présente demande contiennent au moins 30% et même au moins 45%, voire même au moins 60% en poids d'oxyde de plomb PbO. Ces verres contiennent généralement jusqu'à 75% et plus particulièrement jusqu'à 70% en poids d'oxyde de plomb PbO. Ces verres peuvent également comprendre de l'oxyde de Baryum BaO, le Baryum étant un élément lourd également capable d'arrêter
15 les rayons X. Le verre peut par exemple comprendre 2 à 20% en poids de BaO. Le verre comprend généralement de la silice à raison de 25 à 35% en poids. Le verre comprend également généralement du K₂O et/ou du Na₂O, la somme de la masse de K₂O et de Na₂O allant généralement de 0,2 à 1% en poids.

Ces verres ont généralement une densité allant de 4 à 6 et plus
20 particulièrement une densité allant de 4,3 à 5,5.

Dans la fabrication d'un ruban de verre flotté en vue de la réalisation de feuilles de verre plat, du verre fondu est déversé sur un bain de métal fondu, généralement d'étain ou d'un alliage à prédominance d'étain, où il forme ledit ruban continu qui se refroidit progressivement et est extrait à l'aide de rouleaux
25 extracteurs qui l'acheminent dans un four de recuisson appelé étenderie. La zone couvrant le ruban de verre lorsque celui-ci défile sur le bain de métal fondu comprend des systèmes de chauffage et des systèmes de refroidissement qui sont prévus pour conditionner la température et plus précisément la viscosité du verre pour permettre son étirage à l'épaisseur
30 voulue puis son figeage.

L'épaisseur du ruban de verre est déterminée par l'effort de traction exercé sur le ruban de verre d'une part par les rouleaux extracteurs et

éventuellement d'autre part par l'action de rouleaux de bord moletés, appelés « top roll », qui agissent sur les bords supérieurs du ruban de verre. En effet, pour une tirée donnée, c'est à dire pour une quantité de verre sortant du four par unité de temps donnée, l'épaisseur du ruban de verre flotté est fonction de la vitesse dudit ruban de verre dans l'étenderie.

Durant le défilement du ruban de verre sur le bain de métal fondu, ledit ruban va donc subir un étirage pour diminuer son épaisseur. Cet étirage est obtenu pour des tirées comprises entre 2 et 200 tonnes par jour et plus particulièrement 5 et 100 tonnes par jour avec des vitesses du ruban comprises entre 0,1 et 20 mètres par minute et plus particulièrement 0,2 et 10 mètres par minute. Il est par ailleurs connu que de telles vitesses du ruban de verre défilant sur le bain de métal fondu provoquent sous ledit ruban un courant d'étain dirigé vers l'extrémité de sortie du bain plus froide, que l'on peut qualifier de courant aval. Le métal entraîné par le ruban suivant ce courant aval vient buter sur la paroi de sortie du bain puis par réflexion, il forme un courant de retour dirigé vers l'amont du bain, que l'on peut qualifier de courant amont. Ce courant amont est particulièrement important entre les bords du ruban de verre et les parois latérales du bain. Afin de limiter l'effet de ce courant amont, on peut équiper le bain de barrages comme proposé par US 4217125. On peut également équiper le bain de circuits de recirculation de l'étain de l'aval vers l'amont du bain par des canalisations extérieures au bain (voir GB1166648, US3658504) ou même intérieure au bain (voir abrégé de JP59121125, US3790361).

Ainsi l'invention concerne un procédé de fabrication de verre plat riche en oxyde de plomb comprenant le flottage en continu dans une installation de flottage à l'atmosphère gazeuse neutre, d'un verre comprenant au moins 30 % en poids d'oxyde de plomb sur un bain d'un métal fondu à la densité supérieure à celle du verre.

Pour le cas où de l'oxyde d'étain se formerait tout de même lentement en raison d'une pollution même légère de l'atmosphère par de l'oxygène, on peut prévoir un moyen d'élimination de cet oxyde qui flotte en surface du bain métallique. Ce moyen d'élimination peut être un dispositif d'élimination des

solides flottant comme des poches latérales en aval du bain (« skim pockets ») ou le dédrosseur (« dedrossing ») décrit dans US4046549. Ce moyen peut également faire intervenir une recirculation de l'étain par une canalisation extérieure passant par une unité de purification destinée à éliminer ou réduire l'oxyde d'étain formé, par exemple par barbotage d'hydrogène comme décrit dans FR 1323711, suivi d'une élimination de l'hydrogène avant réintroduction .

Par ailleurs, de façon à éliminer d'autres métaux comme le fer, on peut également effectuer un barbotage avec de la vapeur d'eau

Si l'on fait circuler l'étain en dehors de l'installation pour le traiter, on peut également le traiter pour éliminer son fer. Cette élimination du fer est souhaitée car une trop forte concentration en fer dans l'étain conduit à la formation de particules solides d'un alliage Fer/étain qui viennent s'incruster dans la face de contact du verre avec le bain produisant autant de défauts. Cette élimination du fer se fait par précipitation par refroidissement. On précipite du FeSn_2 par refroidissement entre 250 et 450 °C, notamment entre 270 et 350°C . On peut également séparer chimiquement le fer de l'étain dans un réacteur approprié

Par ailleurs, l'étain du bain de métal fondu risquant de se charger en plomb, on peut prévoir de prélever l'étain par une canalisation pour l'amener à une station de traitement pour éliminer le plomb. Cette élimination peut se faire par retraitement chimique.

Ainsi l'invention concerne également un procédé de flottage comprenant une station (ou unité) de traitement, notamment d'épuration de l'étain du bain de flottage (bain de métal fondu), associée audit bain.

L'étain, éventuellement débarrassé du plomb et/ou du fer est ensuite réinjecté dans le bain. Le cas échéant, on réchauffe l'étain traité avant de le réinjecter si sa température a baissé lors du traitement. Le réchauffement fait approcher tant que possible la température de l'étain à réinjecter de celle du bain au point de ré injection.

L'installation de flottage est alimentée en amont en verre fondu. Ce verre fondu est préparé par fusion de matières premières dans au moins un four de fusion situé en amont de l'installation de flottage. Ces matières premières peuvent comprendre : calcin, Pb_2O_3 , silice, sable, sable riche en Zr (précurseur

de ZrO_2), Carbonate de Baryum (précurseur de BaO), KOH (précurseur de K_2O) etc.

A titre d'exemple de four de fusion, on peut utiliser deux cuves en série, la deuxième cuve étant à une température plus basse que la première et étant alimentée par l'oxyde de plomb. En particulier, on peut utiliser le dispositif des deux cuves suivantes en série :,

- la première étant équipée de brûleurs immergés portant le four entre 1100 et 1300°C, alimentée par exemple notamment en calcin, carbonate de Ba, et éventuellement d'autres matières premières, le tout représentant par exemple entre 30 et 70% de la tirée totale, une cheminée permettant l'évacuation des gaz formés,
- la seconde étant équipée d'électrodes en SnO_2 maintenant le four entre 800°C et 1200°C et ne comprenant pas d'évacuation de fumées, alimentée par la composition provenant de la première cuve ainsi qu'en oxyde de plomb, et éventuellement d'autres matières premières, la composition ainsi obtenue alimentant l'installation de flottage.

L'introduction de l'oxyde de plomb dans la seconde cuve moins chaude et sans cheminée, évite les envols d'oxyde de plomb. L'oxyde de plomb est en effet nocif et il convient d'éviter son évaporation et sa pénétration dans l'environnement extérieur. La deuxième cuve peut être équipée d'un agitateur procurant une homogénéisation thermique et en composition. Elle peut également ne pas être équipée d'un agitateur mais dans ce cas, on prévoit tout de même d'homogénéiser (en température et en composition) le verre, dans le canal d'écoulement le menant à l'installation de flottage, ledit canal étant alors muni d'au moins un agitateur, ou dans une cellule de mélange muni d'au moins un agitateur placée entre la deuxième cuve et l'installation de flottage.

Ainsi, selon une variante, avant l'installation de flottage, le verre peut être fondu dans un four comprenant au moins un brûleur immergé. Notamment, le four peut comprendre au moins deux cuves en série, la deuxième cuve étant

alimentée par de l'oxyde de plomb. Notamment, la première cuve peut être équipée d'au moins un brûleur immergé et être alimentée par les matières premières autres que l'oxyde de plomb. En particulier, la deuxième cuve est avantageusement à une température plus basse que la première cuve.

5 Le verre est généralement à une température comprise entre 700 et 900°C en amont de l'installation de flottage, et entre 400 et 600°C en aval de l'installation de flottage. Globalement, on peut dire que le verre flotté est entre 400 et 900°C et plus particulièrement entre 500 et 800°C. La température du bain de métal fondu est plus basse que la température d'un bain de métal fondu
10 d'une installation de flottage d'un verre silicosodocalcique sans plomb. On peut considérer que la température du verre est sensiblement la même que celle du bain au même endroit.

Le verre fabriqué par le procédé selon l'invention est en général enrichi en étain du côté ayant été en contact avec le bain de métal fondu, par exemple
15 à une concentration pouvant atteindre 2% en poids, par exemple 0,01 à 2% en poids, au moins dans le premier micromètre de la peau et même dans quelques premiers micromètres de la peau. La teneur en étain forme un gradient de concentration diminuant de la surface vers le cœur du vitrage.

Le procédé selon l'invention permet la réalisation de verre plat
20 d'épaisseur allant de 1 à 25 mm d'épaisseur, notamment entre 3 et 14 mm d'épaisseur. L'épaisseur peut donc être inférieure à 5 mm et même inférieure à 4 mm.

Sur le bain de métal, le ruban peut avoir une largeur allant de 0,90 à 6 mètres et plus généralement de 1 à 4 mètres. En sortant de l'installation de
25 formage, le ruban passe dans une étenderie pour le refroidir progressivement, à la suite de quoi le ruban est découpé longitudinalement (découpe de bandes des deux bords) et transversalement en panneaux comprenant deux faces principales et une tranche. Chaque face principale de ces panneaux peut par exemple avoir une surface allant de 0,15 m² à 20 m².

30 Sur la figure 1, est représentée une cuve allongée pour la fabrication du verre par flottage. La cuve comprend des parois latérales 1 et des parois d'extrémités 2 et 3, respectivement à l'entrée et à la sortie de la cuve. La cuve,

contenant un bain d'étain 4 en fusion, présente une partie avale de largeur moindre 5. Le verre fondu est déversé sur le bain à son extrémité d'entrée, à partir d'un canal de distribution 6 disposé au-dessus de la paroi d'entrée de la cuve. Des régulateurs de température (comme des résistances chauffantes en SiC), non représentés sur les figures, sont incorporés au toit qui surmonte le bain. Ces régulateurs établissent le régime thermique du verre en le maintenant à l'état déformable jusqu'en fin de zone d'étirage. Le bain comporte dans la fabrication de verre plusieurs zones représentées sur la figure 1 et que l'on peut distinguer de la façon suivante :

- 10 - une zone I d'étalement du verre à la suite de sa coulée sur le bain de métal fondu, en amont ;
 - une zone II dans laquelle le ruban de verre en formation subit des forces longitudinales et dirigées vers l'extérieur sous les actions des rouleaux extracteurs 8 et des rouleaux de bords 9. Dans cette zone, l'étirage du verre commence et celui-ci s'amincit.
 - 15 - une zone III où le ruban de verre prend sa forme définitive sous l'action des rouleaux extracteurs 8.
- Les zones II et III forment ensemble la zone d'étirage.
- une zone IV de consolidation où le ruban de verre figé se refroidit progressivement.
- 20

Après avoir été déversé sur le bain de métal fondu, le verre s'étale librement au maximum dans la zone I. Il se forme ainsi un ruban 7 qui se déplace vers l'aval sous l'effet de la traction des rouleaux extracteurs 8 extérieurs à la cuve. L'épaisseur désirée est ensuite obtenue par l'action combinée de la traction des rouleaux extracteurs 8 et des rouleaux de bord moletés 9, généralement en acier, légèrement obliques par rapport à la perpendiculaire à la direction d'avance du ruban. Ces rouleaux de bord sont reliés par arbre 10 à des moteurs 11 qui les entraînent généralement à des vitesses différentes selon leur position, et croissantes vers l'aval. Ces rouleaux appliquent aux bords du ruban de verre en cours de formation des forces s'opposant à un rétrécissement du ruban de verre. Le ruban de verre subit ainsi un étirage dans la zone de ces rouleaux de bord. Le ruban de verre est ensuite

25

30

amené à l'épaisseur désirée par un étirage dû aux rouleaux extracteurs.

Le ruban passe ensuite dans l'étenderie destinée à refroidir très progressivement et de façon homogène le verre. Le ruban est ensuite découpé en panneaux de façon classique par découpe transverse et longitudinale.

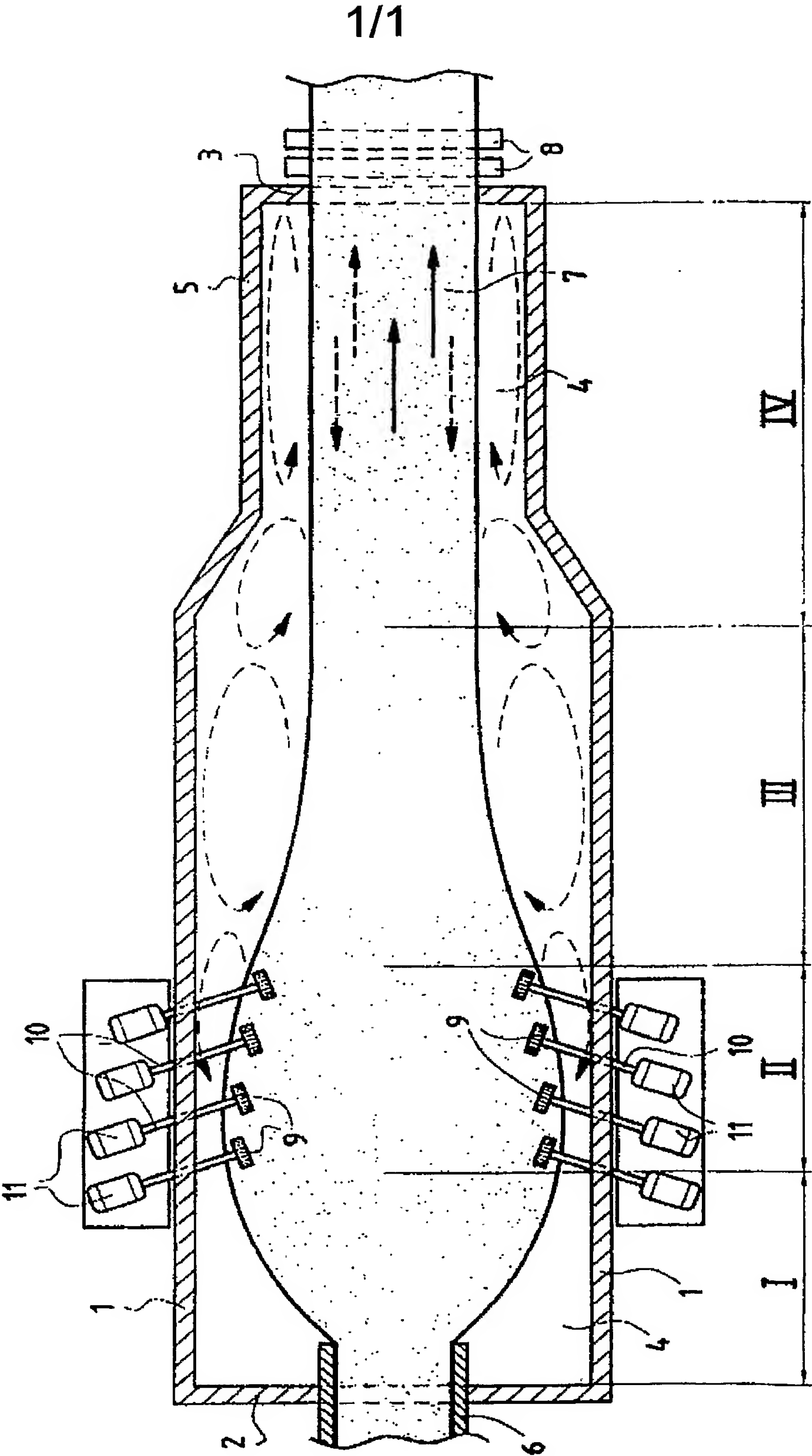
- 5 L'invention concerne également l'utilisation du verre plat selon l'invention à la protection contre les rayons X.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de verre plat riche en oxyde de plomb comprenant le flottage en continu dans une installation de flottage à l'atmosphère gazeuse neutre, d'un verre comprenant au moins 30 % en poids d'oxyde de plomb sur un bain d'un métal fondu à la densité supérieure à celle du verre.
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse neutre contient moins de 5 vpm d'oxygène.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse neutre contient essentiellement de l'azote.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température du bain de métal fondu est plus basse que la température d'un bain de métal fondu d'une installation de flottage d'un verre silicosodocalcique sans plomb.
5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la température du verre flotté est comprise entre 500 et 800°C.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une station de traitement du métal fondu est associé audit bain.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le verre comprend au moins 45% en poids d'oxyde de plomb.
8. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le verre comprend au moins 60% en poids d'oxyde de plomb.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le verre a une densité allant de 4 à 6.
10. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le verre a une densité allant de 4,3 à 5,5.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'avant l'installation de flottage, le verre est fondu dans un four comprenant au moins un brûleur immergé.

12. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le four comprend au moins deux cuves en série, la deuxième cuve étant alimentée par de l'oxyde de plomb.
- 5 13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la première cuve est équipée d'au moins un brûleur immergé et est alimentée par les matières premières autres que l'oxyde de plomb.
14. Procédé selon l'une des deux revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième cuve est à une température plus basse que la première cuve.
- 10 15. Verre plat comprenant au moins 30 % en poids d'oxyde de plomb PbO, fabriqué par le procédé de l'une des revendications précédentes.
16. Verre plat comprenant au moins 30 % en poids d'oxyde de plomb PbO, enrichi sur une face en étain.
- 15 17. Verre selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il comprend au moins 60% en poids d'oxyde de plomb.
18. Utilisation du verre de l'une des revendications de verre précédentes à la protection contre les rayons X.

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/050094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03B18/20 C03C4/08 C03C3/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 073 524 A (SPEIT BURKHARD) 17 December 1991 (1991-12-17)	1-10, 15-18
Y	column 1, lines 17-20; claims 1,4 column 1, lines 40-45 column 8, lines 59-68	11-14
Y	FR 2 774 085 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 30 July 1999 (1999-07-30) page 1, lines 12-16; figure 1	11
Y	FR 2 843 107 A (SAINT GOBAIN) 6 February 2004 (2004-02-06) the whole document	11-14
X	US 2 223 118 A (MILLER ROBERT A) 26 November 1940 (1940-11-26) column 2, lines 15-24; figure 1	15,18
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 2005

Date of mailing of the international search report

07/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Creux, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/050094

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 221 646 A (BLACKBURN DOUGLAS H ET AL) 22 June 1993 (1993-06-22) column 3, lines 59-63; claim 12 -----	1, 15-18
A	US 4 015 966 A (WEAVER EDWARD A) 5 April 1977 (1977-04-05) cited in the application column 2, lines 51-58 -----	1-3, 15-18
A	EP 0 525 555 A (PPG INDUSTRIES INC) 3 February 1993 (1993-02-03) page 4, line 53 - page 5, line 1 -----	1-3, 6
A	EP 0 592 237 A (PILKINGTON PLC) 13 April 1994 (1994-04-13) page 2, lines 42-45 -----	1-3
A	US 4 876 480 A (PALAC DECEASED KAZIMIR ET AL) 24 October 1989 (1989-10-24) column 3, lines 10-15; figure 1 column 3, lines 48-50 column 3, lines 59-62 -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050094

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5073524	A	17-12-1991	DE 3635834 A1 FR 2605624 A1 GB 2196957 A ,B JP 1820009 C JP 5030776 B JP 63112438 A	05-05-1988 29-04-1988 11-05-1988 27-01-1994 10-05-1993 17-05-1988
FR 2774085	A	30-07-1999	FR 2774085 A1 AU 2061699 A BR 9904784 A CA 2284890 A1 CN 1255907 A DE 69924189 D1 EP 1528043 A2 EP 0970021 A1 WO 9937591 A1 JP 2001518049 T PL 335692 A1 TR 9902351 T1 US 2002162358 A1	30-07-1999 09-08-1999 08-03-2000 29-07-1999 07-06-2000 21-04-2005 04-05-2005 12-01-2000 29-07-1999 09-10-2001 08-05-2000 21-04-2000 07-11-2002
FR 2843107	A	06-02-2004	FR 2843107 A1 AU 2003274207 A1 EP 1527023 A1 WO 2004013056 A1	06-02-2004 23-02-2004 04-05-2005 12-02-2004
US 2223118	A	26-11-1940	NONE	
US 5221646	A	22-06-1993	NONE	
US 4015966	A	05-04-1977	NONE	
EP 0525555	A	03-02-1993	US 5215944 A CA 2074053 A1 EP 0525555 A1 JP 5193982 A KR 9411124 B1 MX 9204409 A1 SG 42997 A1	01-06-1993 30-01-1993 03-02-1993 03-08-1993 23-11-1994 29-01-1993 17-10-1997
EP 0592237	A	13-04-1994	CA 2107946 A1 EP 0592237 A1 JP 6256027 A MX 9306262 A1	10-04-1994 13-04-1994 13-09-1994 29-04-1994
US 4876480	A	24-10-1989	US 4816053 A	28-03-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2005/050094

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03B18/20 C03C4/08 C03C3/07

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C C03B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 073 524 A (SPEIT BURKHARD) 17 décembre 1991 (1991-12-17)	1-10, 15-18
Y	colonne 1, ligne 17-20; revendications 1,4 colonne 1, ligne 40-45 colonne 8, ligne 59-68	11-14
Y	FR 2 774 085 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 30 juillet 1999 (1999-07-30) page 1, ligne 12-16; figure 1	11
Y	FR 2 843 107 A (SAINT GOBAIN) 6 février 2004 (2004-02-06) le document en entier	11-14
X	US 2 223 118 A (MILLER ROBERT A) 26 novembre 1940 (1940-11-26) colonne 2, ligne 15-24; figure 1	15,18

--/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Creux, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deposition Internationale No
PCT/FR2005/050094

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 221 646 A (BLACKBURN DOUGLAS H ET AL) 22 juin 1993 (1993-06-22) colonne 3, ligne 59-63; revendication 12 -----	1,15-18
A	US 4 015 966 A (WEAVER EDWARD A) 5 avril 1977 (1977-04-05) cité dans la demande colonne 2, ligne 51-58 -----	1-3, 15-18
A	EP 0 525 555 A (PPG INDUSTRIES INC) 3 février 1993 (1993-02-03) page 4, ligne 53 - page 5, ligne 1 -----	1-3,6
A	EP 0 592 237 A (PILKINGTON PLC) 13 avril 1994 (1994-04-13) page 2, ligne 42-45 -----	1-3
A	US 4 876 480 A (PALAC DECEASED KAZIMIR ET AL) 24 octobre 1989 (1989-10-24) colonne 3, ligne 10-15; figure 1 colonne 3, ligne 48-50 colonne 3, ligne 59-62 -----	1-5

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deposition Internationale No

PCT/FR2005/050094

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5073524 A	17-12-1991	DE 3635834 A1 FR 2605624 A1 GB 2196957 A , B JP 1820009 C JP 5030776 B JP 63112438 A	05-05-1988 29-04-1988 11-05-1988 27-01-1994 10-05-1993 17-05-1988
FR 2774085 A	30-07-1999	FR 2774085 A1 AU 2061699 A BR 9904784 A CA 2284890 A1 CN 1255907 A DE 69924189 D1 EP 1528043 A2 EP 0970021 A1 WO 9937591 A1 JP 2001518049 T PL 335692 A1 TR 9902351 T1 US 2002162358 A1	30-07-1999 09-08-1999 08-03-2000 29-07-1999 07-06-2000 21-04-2005 04-05-2005 12-01-2000 29-07-1999 09-10-2001 08-05-2000 21-04-2000 07-11-2002
FR 2843107 A	06-02-2004	FR 2843107 A1 AU 2003274207 A1 EP 1527023 A1 WO 2004013056 A1	06-02-2004 23-02-2004 04-05-2005 12-02-2004
US 2223118 A	26-11-1940	AUCUN	
US 5221646 A	22-06-1993	AUCUN	
US 4015966 A	05-04-1977	AUCUN	
EP 0525555 A	03-02-1993	US 5215944 A CA 2074053 A1 EP 0525555 A1 JP 5193982 A KR 9411124 B1 MX 9204409 A1 SG 42997 A1	01-06-1993 30-01-1993 03-02-1993 03-08-1993 23-11-1994 29-01-1993 17-10-1997
EP 0592237 A	13-04-1994	CA 2107946 A1 EP 0592237 A1 JP 6256027 A MX 9306262 A1	10-04-1994 13-04-1994 13-09-1994 29-04-1994
US 4876480 A	24-10-1989	US 4816053 A	28-03-1989